三种山茶属金花茶组植物花朵类黄酮成分研究[1]

李辛雷[1]，王佳童[1,2]，孙振元[2]，王　洁[1]，殷恒福[1]，范正琪[1]，李纪元[1]
(1. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所，杭州 311400；2. 林木遗传育种国家重点实验室，中国林业科学研究院林业研究所，北京 100091)

摘要：以山茶属金花茶组金花茶、凹脉金花茶和崇左金花茶为材料，利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用技术定性定量分析其花朵中类黄酮成分与含量。结果表明，三种植物中检测到15种类黄酮，其中天竺葵素-3-O-葡萄糖苷、木犀草素、木犀草素-7-O-芸香糖苷、槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷、芸香柚皮苷、圣草素和染料木苷为金花茶组首次发现；槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-7-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷和山柰酚-3-O-葡萄糖苷为凹脉金花茶和崇左金花茶中首次发现。儿茶素、表儿茶素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-7-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷和山柰酚-3-O-葡萄糖苷为三个物种主体成分；天竺葵素-3-O-葡萄糖苷为金花茶特有，槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷为崇左金花茶特有；木犀草素-7-O-芸香糖苷主要存在于金花茶和崇左金花茶；木犀草素主要存在于凹脉金花茶和崇左金花茶。类黄酮类型主要为儿茶素类、槲皮素类、木犀草素类和山柰酚类；崇左金花茶中槲皮素类、木犀草素类及类黄酮总量远高于金花茶和凹脉金花茶，凹脉金花茶和崇左金花茶儿茶素类高于金花茶，金花茶和崇左金花茶山柰酚类高于凹脉金花茶。

关键词：山茶属，金花茶组，花朵，类黄酮，超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱
中图分类号：Q946　　文献标识码：A　　　　文章编号：
DOI：10.11931/guihaia.gxzw201809009

Flavonoid components in flowers from three species of Section *Chrysantha* Chang in *Camellia*

LI Xinlei[1], WANG Jiatong[1,2], SUN Zhenyuan[2], WANG Jie[1], YIN Hengfu[1], FAN Zhengqi[1], LI Jiyuan[1]
(1. *Research Institute of Subtropical Forestry*, *Chinese Academy of Forestry*, Hangzhou 311400, China; 2. *State Key Laboratory of Tree Genetics and Breeding*, *Research Institute of Forestry*, *Chinese Academy of Forestry*, Beijing 100091, China)

Abstract: The components and contents of flavonoids in flowers from three species of Section *Chrysantha* Chang in *Camellia* including *C. nitidissima*, *C. impressinervis* and *C. chuangtsoensis* were qualitatively and quantitatively analyzed by ultra-performance liquid chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. The results showed that fifteen flavonoids were detected in flower from three species. The flavonoids including pelargonium-3-O-glucoside, luteolin, luteolin-7-O-rutinoside, quercetin-3,7-O-diglucoside, narirutin, eriodictyol and genistin were identified for the first time in Section *Chrysantha* Chang, and quercetin-3-O-glucoside, quercetin-7-O-glucoside, quercetin-3-O-rutinoside and kaempferol-3-O-glucoside were identified in flowers of *C. impressinervis* and *C. chuangtsoensis* for the first time. Catechin, epicatechin, quercetin-3-O-glucoside, quercetin-7-O-glucoside, quercetin-3-O-rutinoside and kaempferol-3-O-glucoside were the main flavonoid components of three species. Pelargonium-3-O-glucoside was the endemic components of *C. nitidissima*, and quercetin-3,7-O-diglucoside was the endemic components of *C. chuangtsoensis.* Luteolin-7-O-rutinoside was

---

基金项目：林业公益性行业科研专项(201504707)；中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目（CAFYBB2017MB007）；国际科技合作项目（2016YFE0126100）。
[Supported by Special Fund for Forest Scientific Research in the Public Welfare(201504707); Nonprofit Research Projects of Chinese Academy of Forestry(CAFYBB2017MB007); International Science and Technology Cooperation Program of China (2016YFE0126100)]
作者简介：李辛雷(1978-),男,安徽利辛人,博士,副研究员，主要从事观赏植物遗传育种与应用研究，(E-mail) lixinlei2020@163.com.

mainly in *C. nitidissima* and *C. chuangtsoensis*, and luteolin was mainly in *C. impressinervis* and *C. chuangtsoensis*. The main flavonoids types in three species were catechins, quercetins, luteolins and kaempferols. The contents of quercetins, luteolins and total flavonoids in *C. chuangtsoensis* were far higher than that in *C. nitidissima* and *C. impressinervis*. Catechins in *C. impressinervis* and *C. chuangtsoensis* were higher than that in *C. nitidissima*, and kaempferols in *C. nitidissima* and *C. chuangtsoensis* were higher than that in *C. impressinervis*.

Key word: *Camellia*, Section *Chrysantha* Chang, flowers, flavonoids, ultra performance liquid chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS)

山茶属（*Camellia*）金花茶组（Section *Chrysantha* Chang）植物花朵为黄色（梁盛业，1993），含有多种活性物质，如金花茶（*C. nitidissima*）花朵、叶片中含有类黄酮、茶多酚及皂苷等活性成分（He et al，2017），具有降血糖（夏星等，2013）、抗氧化（Song et al，2011）和抗肿瘤等功效（Lin et al，2013）。对金花茶类黄酮等活性成分的研究有利于开发其药用价值，提高经济效益。目前，金花茶组植物类黄酮等活性成分的研究主要集中于其总量分析（唐健民等，2017）及成分鉴定方面（彭晓等，2011；Peng et al，2012），关于其类黄酮成分含量及变化特征尚不清楚，极大地限制了其类黄酮活性成分的开发利用。

山茶属金花茶组 30 多个物种的花色均为黄色（管开云等，2014），关于金花茶花朵化学成分的研究表明，其黄色花朵中含有槲皮素、山萘酚等类黄酮成分（彭晓等，2011）。目前，金花茶组植物花朵类黄酮成分的研究主要集中于金花茶上（Qi et al，2016；He et al，2017），其余大部分物种尚未涉及。凹脉金花茶（*C. impressinervis*）、崇左金花茶（*C. chuangtsoensis*）花量繁多、花色深黄，尤其崇左金花茶花朵黄色最深，且具有四季开花的特性（管开云等，2014），是提取类黄酮的优良材料，可用于开发金花茶类黄酮产品。鉴于此，本试验利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用技术对金花茶、凹脉金花茶和崇左金花茶花朵中类黄酮成分及其含量进行分析，研究其类黄酮成分的差异及变化特征，以期为金花茶组植物资源的开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料为山茶属金花茶组植物金花茶、凹脉金花茶和崇左金花茶，来源于中国林业科学研究院亚热带林业研究所山茶种质资源库。选取生长状况一致植株 5 株，每株取树冠外围南面枝条盛开期新鲜花朵各 3 朵。

1.2 方法

1.2.1 定性分析

取新鲜花朵0.6 g，液氮研磨至粉末，按照Hashimoto et al（2002）方法加甲醇：水：甲酸：THF（70：27：2：1，体积比）提取液2 mL，浸提24 h后用0.22 μm滤膜过滤，滤液保存在–20℃冰箱备用（Wang et al，2004）。

利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用技术对花朵中类黄酮成分进行定性与定量分析，包括ACQUITYTM UPLC I-Class超高效液相色谱系统（Waters Corporation，Milford，MA，USA），Xevo G2-XS QTof MS质谱系统（Waters Corporation，Manchester，UK）。色谱柱为ACQUITY BEH C18（2.1 mm × 100 mm，1.7 μm）。流速0.3 ml min^{-1}，进样量为2 μL。流动相：0.1%甲酸水溶液（A）和乙腈（B）。洗脱程序为：0-1.5 min，5% B；1.5-11 min，5%-40% B；11-14 min，40%-95% B；14-16.5 min，95% B；16.5-16.8 min，95%-5% B；16.8-20 min，5% B。温度40 ℃。电喷雾电离离子源（ESI），正离子模式，离子源温度为120 ℃，脱溶剂气体为高纯度氮气，温度为450 ℃，流速为600 l h^{-1}，毛细管电压为1 kV，锥孔电压为40 V，扫描范围为50-1200 *m/z*。低能量扫描时电压为6 eV，高能量扫描时电压为20-45 eV。

1.2.2 定量分析

标准品槲皮素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷、槲皮素-7-O-葡萄糖苷、山柰酚、山柰酚-3-O-葡萄苷、木犀草素、圣草素、芸香柚皮苷和天竺葵素-3-O-葡萄糖苷购于 sigma 公司；矢车菊素购于上海安谱实验科技股份有限公司；儿茶素和表儿茶素购于北京索莱宝科技有限公司。所有标准品纯度≥98%。建立儿茶素、表儿茶素、矢车菊素、槲皮素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷、山柰酚和山柰酚-3-O-葡萄糖苷等 8 种类黄酮标准曲线进行定量计算（表 1），花青苷天竺葵素-3-O-葡萄糖苷按照矢车菊素标准曲线进行分析，木犀草素、木犀草素-7-O-芸香糖苷、槲皮素-7-O-葡萄糖苷、槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷、圣草素、芸香柚皮苷、染料木苷等 7 种类黄酮按照槲皮素-3-O-葡萄糖苷标准曲线进行分析，重复 5 次，计算各成分含量。

表1 8 种类黄酮标准曲线

Table1 Standard curve of 8 flavonoids

类黄酮 Flavonoids	标准曲线 Standard curve	R^2	线性范围（μg·mL^{-1}) Linear range
儿茶素 Catechin	y =13588.8 x+101.6110	0.9995	0.001-50
表儿茶素 Epicatechin	y =16379.2 x+77.5440	0.9993	0.001-100
矢车菊素 Cyanidin	y=164456.0 x-126.9930	0.9992	0.0004-20
槲皮素 Quercetin	y=137494 x+117.6570	0.9997	0.0002-10
槲皮素-3-O-葡萄糖苷 Quercetin-3-O-glucoside	y=19209.2 x+51.1424	0.9993	0.001-50
槲皮素-3-O-芸香糖苷 Quercetin-3-O-rutinoside	y=45456.4 x+116.3780	0.9991	0.001-50
山柰酚 Kaempferol	y=139645 x+163.8640	0.9995	0.0002-10
山柰酚-3-O-葡萄糖苷 Kaempferol-3-O-glucoside	y=21177.9 x+53.6848	0.9993	0.0002-10

2 结果与分析

2.1 三种山茶属金花茶组植物花朵类黄酮鉴定

利用UPLC-Q-TOF-MS对三种山茶属金花茶组植物花朵类黄酮成分进行定性分析，根据UPLC-Q-TOF-MS和MS图谱，参考相关文献，对其主要成分进行结构鉴定，共检测到15种类黄酮成分（图1），其质谱数据见表2。15种类黄酮成分中，除成分3、成分4和成分13外，其余12种均有标准品。对比标准品，成分1和成分2分别为儿茶素和表儿茶素。成分3质谱数据为分子离子*m/z* 595.17，碎片离子*m/z* 287.06，与张维冰等（2013）鉴定木犀草素-7-O-芸香糖苷结果相同，推定其为木犀草素7-O-芸香糖苷；成分8质谱数据为分子离子*m/z* 287.06，碎片离子*m/z* 153.02，根据标准品判断其为木犀草素。成分6质谱数据为分子离子*m/z* 433.11，碎片离子*m/z* 271.06，根据标准品判断其为天竺葵素-3-O-葡萄糖苷。

成分4质谱数据为分子离子*m/z* 627.16，碎片离子*m/z* 303.05，与Ceska ＆Styles（1984）鉴定槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷结果相同，推定其为槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷；对比标准品，成分5、成分7、成分12和成分14分别为槲皮素-3-O-芸香糖苷、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-7-O-葡萄糖苷和槲皮素。具标准品的成分10和成分15为山萘酚-3-O-葡萄糖苷和山柰酚，成分9和成分11为圣草素和芸香柚皮苷。无标准品的成分13质谱数据为分子离子*m/z* 433.11，碎片离子为*m/z* 271.06，与李蓓佳等（2010）鉴定染料木苷结果相同，推定其为染料木苷。

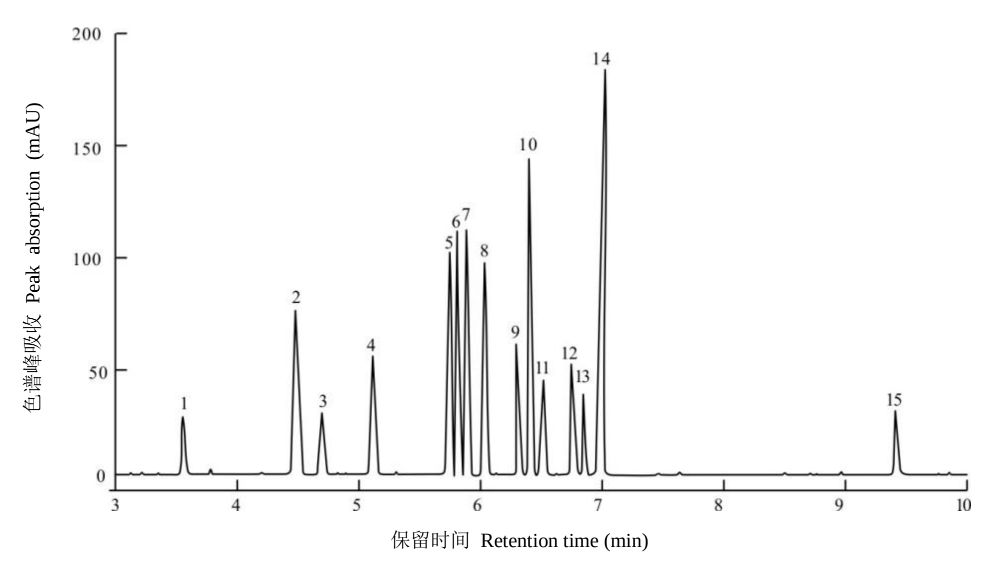


图 1 三种山茶属金花茶组植物类黄酮成分 HPLC 图谱

Fig.1 HPLC chromatogram of flavonoid components from three species of Section *Chrysantha* Chang in *Camellia*

表2 三种山茶属金花茶组植物类黄酮质谱数据

Table 2 UPLC-Q-TOF-MS data of flavonoids from three species of Section *Chrysantha* Chang in *Camellia*

成分 No. Components	保留时间 (min) Retention time	分子离子 (*m/z*) Molecular ions	碎片离子 (*m/z*) Fragment ions	类黄酮鉴定 Flavonoids identification
1	3.56	291.09	247.06	儿茶素* Catechin
2	4.51	291.09	163.03	表儿茶素* Epicatechin
3	4.72	595.17	287.06	木犀草素-7-O-芸香糖苷 Lteolin-7-O-rutinoside
4	5.13	627.16	303.05	槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷 Quercetin-3,7-O-diglucoside
5	5.77	611.16	303.05	槲皮素-3-O-芸香糖苷* Quercetin-3-O-rutinoside
6	5.82	433.11	271.06	天竺葵素-3-O-葡萄糖苷* Pelargonium-3-O-glucoside
7	5.93	465.11	303.05	槲皮素-3-O-葡萄糖苷* Quercetin-3-O-glucoside
8	6.07	287.06	153.02	木犀草素* Luteolin
9	6.40	289.08	153.02	圣草素* Eriodictyol
10	6.54	449.11	287.06	山柰酚-3-O-葡萄糖苷* Kempferol-3-O-glucoside
11	6.63	581.19	427.10	芸香柚皮苷* Narirutin
12	6.77	465.10	303.05	槲皮素-7-O-葡萄糖苷* Quercetin-7-O-glucoside
13	6.80	433.11	271.06	染料木苷 Genistin
14	7.08	303.05	289.07	槲皮素* Quercetin
15	9.39	287.06	153.02	山柰酚* Kaempferol

注：*为有标准品对照的成分. Note: *represent the standard control compounds.

2.2 三种山茶属金花茶组植物花朵类黄酮含量

三种山茶属金花茶组植物花朵中类黄酮含量见表3。金花茶中含量占其类黄酮总量1%以上的主体成分共8种，其中表儿茶素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷和木犀草素-7-O-芸香糖苷分别占33.98%、26.16%和11.60%，合计71.74%。凹脉金花茶中主体成分7种，表儿茶素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷和槲皮素-3-O-芸香糖苷分别占42.45%、26.05%和12.38%，合计80.88%。崇左金花茶主体成分11种，槲皮素-3-O-葡萄糖苷、表儿茶素和木犀草素占26.06%、23.91%和11.25%，

合计为61.23%。儿茶素、表儿茶素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷、槲皮素-7-O-葡萄糖苷和山柰酚-3-O-葡萄糖苷为三个物种共有主体成分；天竺葵素-3-O-葡萄糖苷为金花茶特有，槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷为崇左金花茶特有；木犀草素-7-O-芸香糖苷主要存在于金花茶和崇左金花茶，木犀草素主要存在于凹脉金花茶和崇左金花茶。

三种山茶属金花茶组植物花朵主体成分中表儿茶素含量相差不大，但崇左金花茶儿茶素含量分别为金花茶和凹脉金花茶的2.17倍和1.49倍。崇左金花茶中木犀草素含量为凹脉金花茶2.61倍，金花茶中木犀草素-7-O-芸香糖苷含量为崇左金花茶2.31倍。三个物种中槲皮素-3-O-芸香糖苷含量均相差不大，金花茶和凹脉金花茶中槲皮素-3-O-葡萄糖苷和槲皮素-7-O-葡萄糖苷含量相差不大；崇左金花茶槲皮素-3-O-葡萄糖苷含量为金花茶和凹脉金花茶的1.65倍和1.55倍，槲皮素-7-O-葡萄糖苷为金花茶和凹脉金花茶的7.23倍和8.31倍。金花茶和崇左金花茶中山柰酚-3-O-葡萄糖苷含量为凹脉金花茶的1.69倍和1.43倍。

表3 三种山茶属金花茶组植物花朵类黄酮含量（$\mu g\cdot g^{-1}$）

Table 3 Contents of flavonoids in flowers from three species of Section *Chrysantha* Chang in *Camellia*

类黄酮 Flavonoids	金花茶 *C. nitidissima*	比例（%） Proportion	凹脉金花茶 *C.impressinervis*	比例（%） Proportion	崇左金花茶 *C. chuangtsoensis*	比例（%） Proportion
儿茶素 Catechin	17.92±0.70	5.32	26.09±0.46	7.27	38.88±0.94	6.99
表儿茶素 Epicatechin	114.38±1.35	33.98	152.29±6.47	42.25	132.90±3.43	23.91
天竺葵素-3-O-葡萄糖苷 Pelargonium-3-O-glucoside	15.45±1.23	4.59	-	-		-
木犀草素 Luteolin	0.25±0.02	0.07	24.00±0.83	6.69	62.53±2.11	11.25
木犀草素-7-O-芸香糖苷 Luteolin-7-O-rutinosid	39.04±1.47	11.60	0.03±0.00	0.01	16.91±0.57	3.04
槲皮素 Quercetin	-	-	0.02±0.00	0.01	0.07±0.01	0.01
槲皮素-3-O-葡萄糖苷 Quercetin-3-O-glucoside	88.05±1.16	26.16	93.46±6.39	26.05	144.85±7.23	26.06
槲皮素-3-O-芸香糖苷 Quercetin-3-O-rutinoside	33.60±0.36	9.98	44.42±2.16	12.38	35.36±0.75	6.36
槲皮素-7-O-葡萄糖苷 Quercetin-7-O-glucoside	6.92±0.18	2.06	6.02±0.17	1.68	50.01±1.27	9.00
槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷 Quercetin-3,7-O-diglucoside	-	-	-	-	32.31±1.12	5.81
山柰酚 Kempferol	0.44±0.02	0.13	0.61±0.01	0.17	0.59±0.02	0.11
山柰酚-3-O-葡萄糖苷 Kempferol-3-O-glucoside	16.99±0.41	5.05	10.07±0.94	2.81	14.39±0.83	2.59
芸香柚皮苷 Narirutin	0.17±0.02	0.05	0.24±0.00	0.07	6.84±0.13	1.23
圣草素 Eriodictyol	1.06±0.05	0.31	1.27±0.05	0.35	16.60±0.51	2.98
染料木苷 Genistin	2.33±0.08	0.69	0.24±0.01	0.07	3.53±0.16	0.63
合计 Total	336.60	100	358.75	100	555.77	100

注："-"表示未鉴定出.下同. Note: "-" not identified. The same below.

2.3 三种山茶属金花茶组植物花朵类黄酮分类

三种山茶属金花茶组植物花朵中类黄酮成分分类见表4，其类黄酮成分主要为儿茶素类、花青素类、木犀草素类、槲皮素类、山萘酚类和其他类型。金花茶中含量较高的依次为儿茶素类、槲皮素类和木犀草素类，分别占其类黄酮总量的39.31%、38.20%和11.67%，合计89.18%；其次为山萘酚类的5.18%和花青素类的4.59%。凹脉金花茶中儿茶素类、槲皮素类和木犀草素类占49.72%、40.12%和6.70%，合计96.53%；山萘酚类为2.98%。崇左金花茶中槲皮素类、儿茶素类和木犀草素类占47.25%、30.91%和14.29%，合计92.45%；山萘酚类为2.59%。可见，三个物种中类黄酮成分类型主要为儿茶素类、槲皮素类、木犀草素类和山萘酚类。

崇左金花茶花朵类黄酮总量为555.77 $\mu g\cdot g^{-1}$，远高于金花茶和凹脉金花茶的336.60 $\mu g\cdot g^{-1}$和358.75 $\mu g\cdot g^{-1}$，分别为其1.65倍和1.55倍。凹脉金花茶和崇左金花茶中儿茶素类为金花茶的

1.35倍和1.30倍。崇左金花茶中木犀草素类分别为金花茶和凹脉金花茶的2.02倍和3.31倍，槲皮素类为金花茶和凹脉金花茶的2.04倍和1.83倍。金花茶和崇左金花茶花朵中山萘酚类含量分别为凹脉金花茶的1.63倍和1.41倍。可见，崇左金花茶花朵中槲皮素类、木犀草素类及类黄酮总量均远高于金花茶和凹脉金花茶，而金花茶和凹脉金花茶差异不大；凹脉金花茶和崇左金花茶中儿茶素类高于金花茶，金花茶和崇左金花茶中山萘酚类高于凹脉金花茶。

表4 三种山茶属金花茶组植物花朵类黄酮分类（$\mu g \cdot g^{-1}$）

Table 4 Classification of flavonoids in flowers from three species of Section *Chrysantha* Chang in *Camellia*

类黄酮 Flavonoids	金花茶 *C. nitidissima*	比例（%） Proportion	凹脉金花茶 *C. impressinervis*	比例（%） Proportion	崇左金花茶 *C. chuangtsoensis*	比例（%） Proportion
儿茶素类 Catechins	132.30	39.31	178.37	49.72	171.77	30.91
花青素类 Anthocyanins	15.45	4.59	–	–	–	–
木犀草素类 Luteolins	39.29	11.67	24.02	6.70	79.44	14.29
槲皮素类 Quercetins	128.57	38.20	143.92	40.12	262.60	47.25
山柰酚类 Kaempferols	17.43	5.18	10.67	2.98	14.99	2.70
其他 Others	3.55	1.06	1.75	0.49	26.97	4.85
合计 Total	336.60	100.00	358.75	100.00	555.77	100.00

3 讨论与结论

本试验利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用技术对三种山茶属金花茶组植物花朵进行定性定量分析，共检测到 15 种类黄酮成分，其中儿茶素类 2 种、花青素类 1 种、槲皮素类 5 种、山萘酚类 2 种、木犀草素类 2 种、芸香柚皮苷等其他成分 3 种。本试验利用标准品建立了 8 种标准曲线进行类黄酮成分定量分析，天竺葵素-3-O-葡萄糖苷按照矢车菊素标准曲线进行分析，无标准曲线的类黄酮成分按照槲皮素-3-O-葡萄糖苷标准曲线进行分析，试验重复 5 次，根据标准曲线计算所得各成分含量均在标准曲线的线性范围内，R^2 达 0.999 以上，表明试验所建立的类黄酮成分定量分析方法能有效定量各成分含量。

本试验检测到的 15 种类黄酮成分中天竺葵素-3-O-葡萄糖苷、木犀草素、木犀草素-7-O-芸香糖苷、槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷、芸香柚皮苷、圣草素和染料木苷等 7 种类黄酮成分均为金花茶组植物中首次发现，其中天竺葵素-3-O-葡萄糖苷仅存在于金花茶花朵中，槲皮素-3,7-O-二葡萄糖苷仅存在于崇左金花茶中；木犀草素主要存在于凹脉金花茶和崇左金花茶中，木犀草素-7-O-芸香糖苷主要存在于金花茶和崇左金花茶中。三种山茶属金花茶组植物共有的主体成分槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-7-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷和山柰酚-3-O-葡萄糖苷为金花茶花朵中主要类黄酮成分（彭晓等，2011；Zhou et al，2013），但其在凹脉金花茶和崇左金花茶花朵中的发现为首次报道（He et al，2017）。

研究表明，矢车菊素-3-O-葡萄糖苷等是红色山茶花朵中主要的花青苷成分（Li et al，2007；2008；2009），而槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷和槲皮素-7-O-葡萄糖苷等槲皮素类是金花茶花朵呈现黄色的主要原因（Hwang et al，1992；Sangwan et al，2015）。本试验凹脉金花茶、崇左金花茶花朵中槲皮素类占其类黄酮总量分别为 40.12%和 47.25%，高于金花茶花朵中的 38.20%，说明槲皮素类亦为凹脉金花茶、崇左金花茶呈现黄色的主要色素成分。槲皮素-3-O-葡萄糖苷和槲皮素-3-O-芸香糖苷在三个金花茶物种中，不仅相对含量较高，而且其占类黄酮总量百分比亦较高，如崇左金花茶花朵中槲皮素-3-O-葡萄糖苷含量和百分比均最高，金花茶和凹脉金花茶中槲皮素-3-O-葡萄糖苷含量和百分比仅次于表儿茶素，说明槲皮素类尤其槲皮素-3-O-葡萄糖苷是决定金花茶类花朵呈现黄色的主要色素成分，该结论与已有金花茶研究结果基本一致（Hwang *et al.*，1992；宫岛郁夫，1997）。三个

金花茶物种中，崇左金花茶花朵黄色最深，除槲皮素-3-O-葡萄糖苷含量及其占类黄酮总量比例最高外，崇左金花茶花朵类黄酮总量远高于金花茶和凹脉金花茶也可能是重要原因。

' 研究表明，金花茶组植物中含有类黄酮等活性成分（Tanaka et al，1998），具有抑制肿瘤（Peng et al，2012；Lin et al，2013）、降血糖（夏星等，2013）、抗氧化（牛广俊等，2015）、增强心血管和人体免疫力等生理功效（He et al，2015）。凹脉金花茶、崇左金花茶花朵中类黄酮总量均高于金花茶，尤其崇左金花茶不仅类黄酮总量高，而且花期长、花量多，原料丰富，因此具有广泛应用前景，是开发金花茶组植物类黄酮良好材料，可用于医药、保健及食品等。本试验利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用技术对金花茶、凹脉金花茶和崇左金花茶中主要类黄酮成分进行了研究，明确了其花朵中类黄酮成分、含量及其变化特征，为进一步开发利用提供了科学依据。

三种山茶属金花茶组植物花朵中共检测到15种类黄酮成分，其中儿茶素、表儿茶素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷、槲皮素-7-O-葡萄糖苷和山柰酚-3-O-葡萄糖苷为共有主体成分。崇左金花茶花朵类黄酮总量为555.77 $\mu g \cdot g^{-1}$，高于金花茶和凹脉金花茶的336.60 $\mu g \cdot g^{-1}$和358.75 $\mu g \cdot g^{-1}$。类黄酮成分类型主要为儿茶素类、槲皮素类、木犀草素类和山萘酚类；崇左金花茶中槲皮素类、木犀草素类远高于金花茶和凹脉金花茶，凹脉金花茶和崇左金花茶中儿茶素类高于金花茶，金花茶和崇左金花茶中山萘酚高于凹脉金花茶。

参考文献：

CESKA O, STYLES ED, 1984. Flavonoids from Zeamays pollen[J]. Phytochem, 23(8): 1822-1823.

GUAN KY, LI JY, WANG ZL, 2014. Camellias of China[M]. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Publishing House, 395-406. [管开云, 李纪元, 王仲朗, 2014. 中国茶花图鉴[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 395-406.]

HASHIMOTO F, TANAKA M, MAEDA H, et al, 2002. Changes in flower coloration and sepal anthocyanins of cyanic *Delphinium* cultivars during flowering[J]. Biosci Biotech Bioch, 66(8): 1652-1659.

HE DY, LI XY, XUAN S, et al, 2017. *Camellia nitidissima*, C.W. Chi: a review of botany, chemistry and pharmacology[J]. Phytochem Rev, 10, 1-23.

HE DY, WANG XT, ZHANG P, et al, 2015. Evaluation of the anxiolytic and antidepressant activities of the aqueous extract from *Camellia euphlebia* Merr. ex Sealy in mice[J]. Evid-Based Compl Alt, 11, 1-8.

HWANG YJ, YOSHIKAWA K, MIYAJIMA I, et al, 1992. Flower colors and pigments in hybrids with *Camellia chrysantha*[J]. Sci Hortic, 51(s 3-4): 251-259.

LI BJ, XIANG C, YANG XW, et al, 2010. Fingerprints of tongmai keli by HPLC-DAD-MS[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 45(11):1410-1414. [李蓓佳, 向诚, 杨秀伟, 等, 2010. 应用高效液相色谱-质谱联用技术研究通脉颗粒的指纹图谱[J]. 药学学报, 45(11): 1410-1414.]

LI JB, HASHIMOTO F, SHIMIZU K, et al, 2007. Anthocyanins from red flowers of *Camellia reticulata* L[J]. Biosci Biotech Bioch, 71(11): 2833-2836.

LI JB, HASHIMOTO F, SHIMIZU K, et al, 2008. Anthocyanins from red flowers of *Camellia* cultivar'Dalicha'[J]. Phytochem, 69(18): 3166-3171.

LI JB, HASHIMOTO F, SHIMIZU K, et al, 2009. A new acylated anthocyan inform the red flowers of *Camellia hongkongensis* and characterization of anthocyanins in the Section *Camellia* species[J]. J Plant Ecol, 51(6): 545-552.

LIANG SY, 1993. *Camellia nitidissima*[M]. Beijing: China forestry publishing house, 1-100. [梁盛业, 1993. 金花茶[M]. 北京：中国林业出版社, 1-100.]

LIN JN, LIN HY, YANG NS, et al, 2013. Chemical constituents and anticancer activity of yellow *camellias* against MDA-MB-231 human breast cancer cells[J]. J Agr Food Chem, 61(40): 9638-9644.

MIYASHIMA K, 1997. Study on flower color and anthocyanidin of *Camellia chrysantha* and F_1 generation. Guangxi Forestry Science, 26(1):52-53. [宫岛郁夫, 1997. 金花茶(*Camellia chrysantha*)及 F_1 代的花色及花色素研究. 广西林业科学, 26(1):52-53.]

NIU GJ, XING JH, ZHU S, et al, 2015. Determination of active ingredients and antioxidant activities of *Camellia* sect. *Chrysantha* by QAMS[J]. Journal of Forest and Environment, 35(2): 165-168. [牛广俊, 邢建宏, 朱思, 等, 2015. 金花茶活性成分及抗氧化活性测定[J]. 森林与环境学报, 35(2): 165-168.]

PENG X, YU DY, FENG BM, et al, 2011. Chemical constituents from the flowers of *Camellia chrysantha*[J]. Guihaia, 31(4): 550-553. [彭晓, 于大永, 冯宝民, 等, 2011. 金花茶花化学成分的研究[J]. 广西植物, 31(4): 550-553.]

PENG X, YU DY, FENG BM, et al, 2012. A new acylated flavonoid glycoside from the flowers of *Camellia nitidissima* and its effect on the induction of apoptosis in human lymphoma U937 cells[J]. J Asian Nat Prod Res, 14(8): 799-804.

QI J, SHI RF, YU JM, et al, 2016. Chemical constituents from leaves of *Camellia nitidissima* and their potential cytotoxicity on SGC7901 cells[J]. Chinese Herbal Medicines, 8(1): 80-84.

SANGWAN NS, SHANKER S, SANGWAN RS, et al, 2015. Plant-derived products as antimutagens[J]. Phytochem Rev, 12(6) :389-399.

SONG LX, WANG XS, ZHENG XQ, et al, 2011. Polyphenolic antioxidant profiles of yellow *Camellia*[J]. Food Chem, 129: 351-357.

TANAKA Y, TSUDA S, KUSUMI T, 1998. Metabolic engineering to modify flower color[J]. Plant Cell Physiol, 39 (11) : 1119-1126.

TANG JM, SHI YC, LIAO YQ, et al, 2017. Analysis of chemical components in flowers of *Camellia nitidissima* [J]. Guihaia, 37(9): 1176-1181. [唐健民, 史艳财, 廖玉琼, 等, 2017. 金花茶茶花的营养成分分析[J]. 广西植物, 37(9): 1176-1181.]

WANG LS, HESHIMOTO F, SHIRAISHI A, et al, 2004. Chemical taxonomy in Xibei tree peony from China by floral pigmentation[J]. J Plant Res,117(1): 47-55.

XIA X, HUANG JJ, WANG ZP, et al, 2013. Study on the acute toxicity and hypoglycemic effect of leaves of *Camellia nitidissima* [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Reseach, 24(5): 1281-1282. [夏星, 黄嘉骏, 王志萍, 等, 2013. 金花茶叶的降血糖作用及急性毒性研究[J].时珍国医国药, 24(5): 1281-1282.]

ZHANG WB, WANG ZC, ZHANG LY, 2013. Determination of 10 caffeoylquinic acids and 22 flavonoids in chrysanthemum samples by ultra-high performance liquid chromatography-diode array detection-tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 41(12): 1851-1861. [张维冰, 王智聪, 张凌怡, 2013. 超高效液相色谱-二极管阵列检测-串联质谱法测定菊花中的 10 种咖啡酰基奎宁酸和 22 种黄酮类化合物[J]. 分析化学, 41(12): 1851-1861.]

ZHOU XW, FAN ZQ, CHEN Y, et al, 2013. Functional analyses of a flavonol synthase-like gene from *Camellia nitidissima* reveal its roles in flavonoid metabolism during floral pigmentation [J]. J Biosciences, 38(3): 593-604.